

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KERAMIK $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ MELALUI METODE SOL-GEL

Synthesis and Characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramic by using Sol-Gel Method

Sigit Dwi Yudanto^{a*)}, Septian Adi Chandra^{a**}, Rahadian Roberto ^{a**}), Dedi Pria Utama^{a**}), Lusiana^{a*)}, Wafi Ahdilah^{b**}), dan Virginia Octa Herlina^{b**})
*) Kontributor Utama, **) Kontributor Anggota

^aPusat Penelitian Metalurgi dan Material LIPI
Kawasan Puspiptek Gedung 470 Setu, Tangerang Selatan, Banten 15314
Indonesia

^bJurusan Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik, Universitas Teknologi Sumbawa
Jl. Raya Olat Maras, Batu Alang, Moyo Hulu, Kab. Sumbawa, Nusa Tenggara Barat
84371 Indonesia
Email: sigit.dwi.yudanto@lipi.go.id

Naskah masuk: 15-02-2021, Revisi: 28-04-2021, Diterima: 28-05-2021

ABSTRAK

Kami melaporkan sintesis keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ menggunakan metode *Sol-Gel* dengan asam sitrat sebagai agen pengkelat. Kalsium nitrat dan kobalt nitrat digunakan sebagai prekursor dan ditimbang dengan perbandingan atomik Ca: Co = 3: 4. Dimulai dengan tahap pembuatan gel, proses dilanjutkan dengan proses pengeringan, kalsinasi, dan kompaksi. Pelet hasil kompaksi disinter pada suhu 820°C, 860°C, dan 900°C selama 6 jam didalam tungku tanpa mengalirkan gas. Pengaruh suhu sintering terhadap pembentukan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dianalisis menggunakan difraktometer sinar-X. Fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ditemukan pada sampel yang dipanaskan pada suhu 820°C, 860°C, dan 900°C dengan fasa Co_3O_4 sebagai pengotor. Berdasarkan hasil perhitungan, ukuran kristal berkurang seiring dengan meningkatnya suhu sintering.

Kata Kunci: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Sol-Gel, keramik, sintering

ABSTRACT

We report the synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by the Sol-Gel method with citric acid as the chelating agent. Calcium nitrate and cobalt nitrate as precursors were weighed at an atomic ratio of Ca: Co = 3: 4. The process starts with gel preparation, followed by drying, calcination, and compaction process. The pellets were sintered at 820°C, 860°C, and 900°C for 6 hours in a furnace without flowing gas. The effect of sintering temperature on the formation of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase was analyzed using an X-ray diffractometer. The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase has formed in samples

sintered at 820°C with the Co_3O_4 phase as an impurity. Based on the calculation, the crystallite size decreases with increasing sintering temperature.

Keywords: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Sol-Gel, ceramic, sintering

I. PENDAHULUAN

Perkembangan dunia transportasi yang mengandalkan bahan bakar minyak (BBM) semakin pesat. Peningkatan efisiensi pembakaran pada mesin dan penurunan tingkat emisi gas-gas berbahaya merupakan tantangan yang dihadapi oleh teknologi motor bakar dengan isu semakin menipisnya cadangan minyak bumi dan pemanasan global.

Salah satu efisiensi alat transportasi, terutama mobil, adalah pemanfaatan panas yang dihasilkan pada proses pembakaran yang dibuang melalui bagian *muffler* atau knalpot. Energi panas yang terbuang ini bisa mencapai 60%, sehingga membutuhkan upaya untuk pembaruan energi tersebut. Energi panas buang dapat dikonversi menjadi energi listrik secara langsung menggunakan material termoelektrik.

Material termoelektrik berbasis *telluride* banyak dikembangkan saat ini karena mempunyai nilai *figure of merit* (ZT) yang tinggi [1]. Nilai ZT inilah yang menunjukkan kinerja suatu material termoelektrik. Material

berbasis *telluride* mempunyai kelemahan pada bahan baku yang mahal dan berbahaya. Material oksida atau keramik merupakan alternatif untuk menggantikan termoelektrik berbasis *telluride*.

Pada penerapannya material termoelektrik dalam bentuk modul terdiri dari dua tipe material, yaitu tipe-p dan tipe-n. Salah satu material oksida yang mempunyai potensi sebagai material termoelektrik tipe-p adalah keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [2]. Keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ merupakan termoelektrik oksida yang terus dikembangkan, baik melalui proses sintesis maupun rekayasa material dikarenakan material ini memiliki kelebihan pada kestabilan struktur fasa [3]. Beberapa metode sintesis keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ antara lain: *Solid State Konvensional*, *Spark plasma sintering* (SPS), dan *Sol-Gel* [2], [4]–[8]. Keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yang dipersiapkan melalui metode *Sol-Gel* menghasilkan ukuran butir nanometer, homogenitas yang tinggi, dan biasanya membutuhkan suhu rendah dalam pembentukannya [3].

Królicka, dkk melakukan preparasi keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ menggunakan 2 metode, yaitu *solid state reaction* dengan *high energy ball milling* (HEBM) dan *Sol-Gel*. Serbuk preparasi hasil HEBM dan *Sol-Gel* selanjutnya dilakukan proses sinter menggunakan metode SPS [9]. Królicka, dkk melaporkan bahwa serbuk hasil sintesis melalui metode *Sol-Gel* mempunyai ukuran kristal yang lebih kecil dibandingkan dengan *solid state reaction* [9].

Dalam penelitian ini, kami melakukan studi pembentukan keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ melalui metode *Sol-Gel* dengan agen pengkelat asam sitrat. Pengaruh suhu sinter terhadap pembentukan fasa dan morfologi struktur kami pelajari.

II. METODOLOGI PENELITIAN

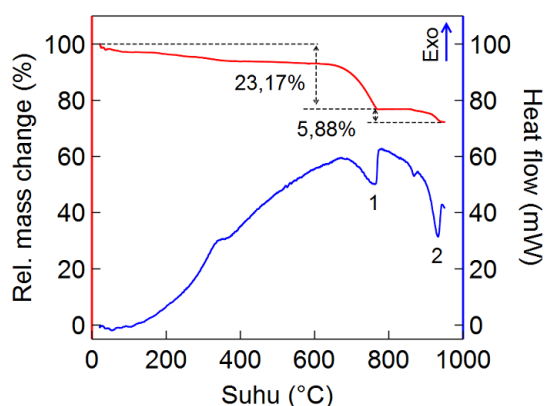
Preparasi keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ melalui metode *Sol-Gel* menggunakan bahan baku serbuk $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (merck millipore, 99%) dan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (merck millipore, 99%). Kedua serbuk ditimbang dengan perbandingan $\text{Ca} : \text{Co} = 3 : 4$ dan masing-masing dilarutkan dalam akuades. Kedua larutan dicampur dan ditambahkan larutan asam sitrat sebagai agen pengkelat dengan

perbandingan ion logam : asam sitrat = 1 : 1. Untuk menetralkan larutan, ditambahkan ammonium hidroksida sehingga tercapai pH 7. Larutan diaduk didalam gelas *beaker* diatas *hotplate* hingga terbentuk gel berwarna merah muda (magenta) dan selanjutnya dikeringkan dalam oven dengan suhu 120°C selama 6 jam. *Xerogel* hasil dari proses pengeringan oven dikalsinasi dalam dua tahap, yaitu pada suhu 500°C dan 800°C selama 6 jam. Hasil kalsinasi dikompaksi dan disinter pada suhu 820°C , 860°C , dan 900°C selama 6 jam dengan laju pemanasan $5^\circ\text{C}/\text{menit}$ dan selanjutnya diberi kode SG820, SG860, dan SG900.

Setelah proses pendinginan secara alami didalam tungku, sampel dikeluarkan untuk selanjutnya dikarakterisasi. Identifikasi fasa yang terbentuk dari hasil sintesis menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD) *Rigaku SmartLab* dengan sumber radiasi $\text{Cu K}\alpha$. Pengamatan struktur mikro permukaan sampel menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dengan tipe JEOL JSM-6390LA. Estimasi ukuran butir dari hasil citra SEM menggunakan bantuan perangkat lunak *ImageJ*.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui perilaku gel kering terhadap pemanasan maka dilakukan uji *Differential Scanning Calorimetry/ Thermogravimetric Analysis* (DSC/TGA). Gambar 1 memperlihatkan kurva DSC-TGA gel kering yang telah dikalsinasi 500°C selama 6 jam. Dari kurva DSC-TGA terlihat bahwa terdapat dua puncak utama endotermal. Puncak endotermal 1 yang terjadi pada rentang suhu 680°C-775°C merupakan proses dekomposisi CaCO_3 menjadi CaO dan CO_2 yang dilanjutkan dengan proses pembentukan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Proses yang terjadi pada reaksi endotermal ini disertai dengan penurunan massa relative sebesar 23,17% [3], [10]. Puncak endotermal 2 pada suhu 910°C-945°C merupakan proses dekomposisi fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ yang ditandai dengan penurunan massa sebesar 5,88% [3].



Gambar 1. Kurva DSC-TGA sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

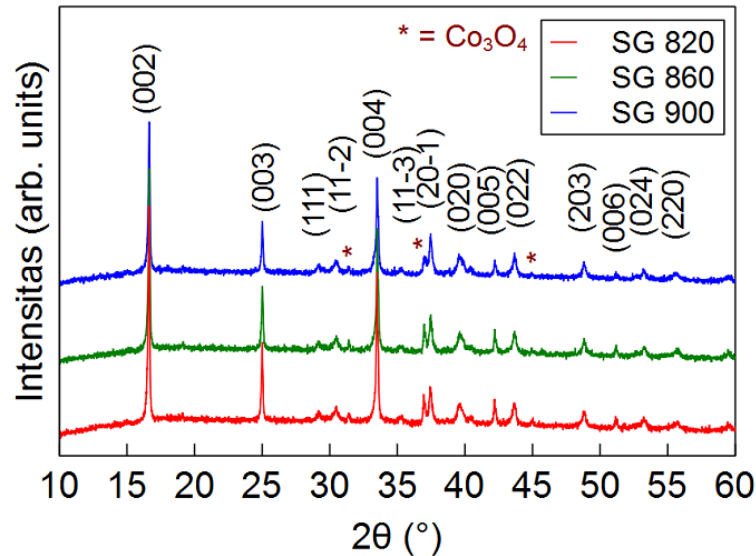
Tidak munculnya puncak endotermal pada suhu dibawah 600°C menandakan bahwa kandungan sitrat dan nitrat telah terdekomposisi pada proses kalsinasi pertama. Zhang, dkk dan Xiaoling, dkk melaporkan bahwa dekomposisi sitrat kompleks menjadi Co_3O_4 dan CaCO_3 pada rentang suhu 400°C – 500°C [8], [10].

Untuk mengetahui apakah fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ telah terbentuk maka dilakukan pengujian difraksi sinar-X. Gambar 2 memperlihatkan pola difraksi sinar-X sampel SG820, SG860, dan SG900. Ketiga pola difraksi menunjukkan bahwa puncak-puncak fasa mayoritas milik fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Puncak-puncak pada bidang (002), (003), (111), (11-2), (004), (20-1), (005), dan (203) teridentifikasi sebagai fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ seperti yang dilaporkan pada beberapa penelitian sebelumnya [3], [6], [11], [12]. Puncak bidang fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sesuai dengan JCPDS (*The Joint Committee on Powder Diffraction*) nomor #21-0139 [3]. Selain fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, terdapat puncak-puncak fasa dengan intensitas rendah yang teridentifikasi sebagai fasa Co_3O_4 .

Dari pola difraksi terlihat bahwa kenaikan suhu sintering menyebabkan adanya penurunan intensitas puncak

fasa Co_3O_4 pada sudut $2\theta = 36,9^\circ$. Dengan kata lain peningkatan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sebanding dengan kenaikan

suhu sintering. Sehingga suhu terbaik pembentukan fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dalam penelitian ini adalah 900°C .



Gambar 2. Pola difraksi sampel $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dengan variasi sintering pada suhu 820°C , 860°C , dan 900°C selama 6 jam

Dari pola difraksi ini dapat dihitung ukuran kristal menggunakan persamaan *Debye Scherrer* seperti pada persamaan 1.

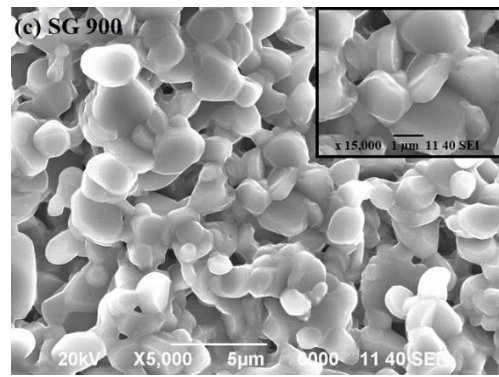
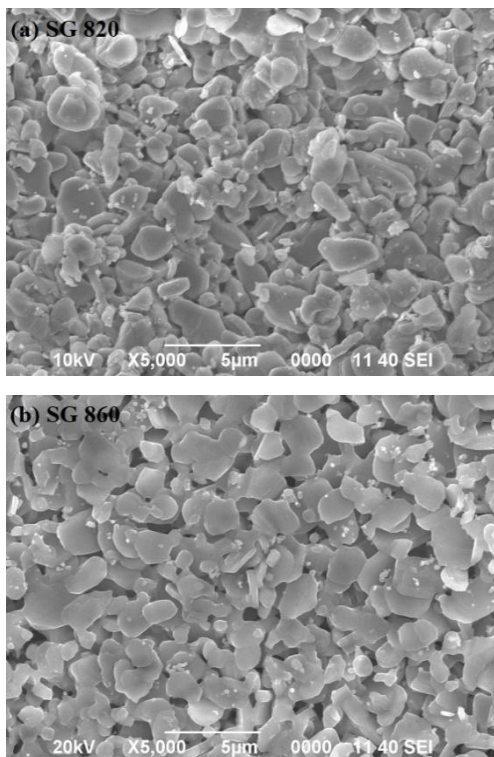
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

D adalah ukuran kristal (nm), k adalah faktor bentuk kristal yang biasanya mempunyai nilai 0.94, λ adalah panjang gelombang sumber radiasi sinar-X ($\text{Cu K}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$), β adalah nilai *Full Width at Half Maximum* (FWHM) dari puncak pola difraksi (radian), dan θ adalah sudut dari puncak pola difraksi ($^\circ$).

Berdasarkan hasil perhitungan, ukuran kristal rata-rata dari sampel SG820, SG860, dan SG900 adalah 59,05 nm; 58,41 nm; dan 56,06 nm.

Gambar 3 memperlihatkan citra SEM sampel SG820, SG860, dan SG900. Sampel SG820 terlihat mempunyai struktur yang berbentuk piringan berlapis dengan ukuran butir dibawah $5 \mu\text{m}$, mempunyai kepadatan yang tinggi, dan bentuk yang seragam [9], [13]. Sampel SG860 yang merupakan sampel dengan pemanasan 860°C mengalami peningkatan ukuran butir dan konektivitas antar butir. Ketika suhu

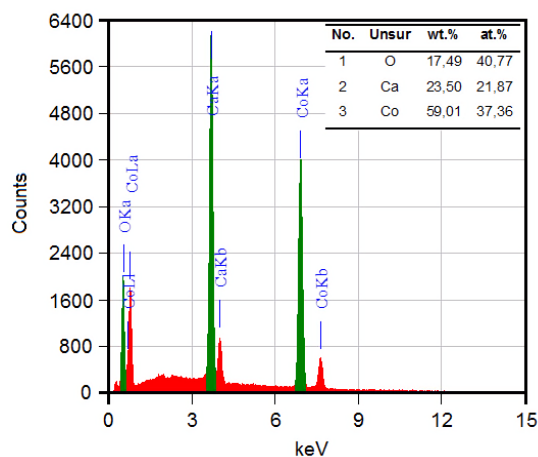
sinter dinaikkan menjadi 900°C , terlihat permukaan struktur mikro semakin halus, konektivitas antar butir semakin kuat, dan ukuran butir yang semakin besar. Kenaikan ukuran butir pada sampel SG900 tersebut berbanding terbalik dengan hasil perhitungan ukuran kristal. Hal ini dapat disebabkan karena terjadinya aglomerasi atau penggumpalan pada butiran karena proses pemanasan yang mendekati suhu dekomposisi fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ seperti yang ditunjukkan pada kurva DSC/TGA Gambar 1.



Gambar 3. Citra mikroskop elektron sampel SG820, SG860, dan SG900

Untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang terkandung dalam sampel hasil sintesis maka dilakukan pengujian *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS). Uji EDS dilakukan pada sampel SG900 ditunjukkan pada Gambar 4. Persentase kandungan unsur pada sampel SG900 belum menunjukkan komposisi yang sesuai dengan perbandingan unsur pada senyawa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Berdasarkan pengukuran EDS yang mempunyai tingkat kesalahan pembacaan 0,14% untuk unsur Ca; 0,39% untuk unsur Co; dan 0,23% untuk unsur O terlihat bahwa komposisi unsur yang terkandung dalam sampel adalah $\text{Ca} : \text{Co} : \text{O} = 23,50 : 59,01 : 17,49$. Secara perhitungan, perbandingan unsur Ca, Co, dan O (wt.%) dalam senyawa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ masing-masing adalah 24,05%; 47,15%; dan 28,80%. Hal ini disebabkan masih terdapatnya fasa

Co_3O_4 yang terbentuk selain fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [3]. Seperti hasil yang dilaporkan oleh K. Agilan deswari dan A. Ruban Kumar, komposisi unsur hasil sintesis berdasarkan pengukuran EDS adalah $\text{Ca}:\text{Co}:\text{O} = 22,17:57,13:20,67$ [3].



Gambar 4. Hasil EDS sampel SG900

IV. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ telah berhasil disintesis melalui metode *Sol-Gel*. Kenaikan suhu sinter dapat memperbaiki pembentukan fasa, menghaluskan ukuran kristal, dan struktur mikro keramik $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Fasa yang terbentuk selain fasa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sebagai fasa mayor, terdapat fasa minor Co_3O_4 . Semakin tinggi suhu sintering, intensitas puncak Co_3O_4 semakin turun. Dengan demikian, suhu terbaik dalam pembentukan fasa

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ pada penelitian ini adalah 900°C . Ukuran butiran hasil sintesis menunjukkan nilai dibawah $5\ \mu\text{m}$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terimakasih kepada Kementerian RISTEK/BRIN atas dukungan dalam hal pendanaan melalui skema hibah Insentif Riset Sistem Inovasi Nasional (INSINAS) Tahun 2020 dengan nomor kontrak 12/INS-1/PPK/E4/2020. Kami juga mengucapkan terimakasih kepada Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI atas dukungan sarana dan prasarana untuk penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] I. T. Witting *et al.*, "The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride," *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 6, pp. 1–20, 2019.
- [2] Y. C. Liou, W. C. Tsai, W. Y. Lin, and U. R. Lee, "Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and CuAlO_2 Ceramics of the Thermoelectric Application Using A Reaction-Sintering Process," *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 44, pp. 17–22, 2008.
- [3] K. Agilandeswari and A. Ruban Kumar, "Synthesis,

- Characterization, Temperature Dependent Electrical and Magnetic Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a Starch Assisted Sol-Gel Combustion Method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 364, pp. 117–124, 2014.
- [4] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C. W. Nan, and Z. Shen, "Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and improvement of its thermoelectric properties by spark plasma sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 1337–1340, 2005.
- [5] Y. Fan, X. Qi, and D. Zeng, "Enhanced Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ by the Sol-Gel Method with Spontaneous Combustion and Cold Isostatic Pressing," *Materials*, vol. 11, no. 12, pp. 1–10, 2018.
- [6] A. Sotelo, G. Constantinescu, S. Rasekh, M. A. Torres, J. C. Diez, and M. A. Madre, "Improvement of thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ using soft chemistry synthetic methods," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 2415–2422, 2012.
- [7] S. D. Yudanto and S. A. Chandra, "Preparasi, Sintesis dan Karakterisasi Material Oksida $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," *Metalurgi*, vol. 30, pp. 26–30, 2015.
- [8] Y. F. Zhang, J. X. Zhang, Q. M. Lu, and Q. Y. Zhang, "Synthesis and Characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Nanoparticles by Citrate Sol-Gel Method," *Materials Letters*, vol. 60, pp. 2443–2446, 2006.
- [9] A. K. Królicka, M. Piersa, A. Mirowska, and M. Michalska, "Effect of sol-gel and solid-state synthesis techniques on structural, morphological and thermoelectric performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$," *Ceramics International*, vol. 44, pp. 13736–13743, 2018.
- [10] X. Qi, Y. Fan, D. Zhu, and L. Zeng, "Fabrication and Characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Nanoparticles by Sol-Gel Method," *Rare Metals*, vol. 30, pp. 111–115, 2011.
- [11] M. Bittner, L. Helmich, F. Nietschke, B. Geppert, O. Oeckler, and A. Feldhoff, "Porous $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with Enhanced Thermoelectric Properties Derived from Sol-Gel Synthesis," *Journal of the European Ceramic Society*, vol.

- 37, pp. 3909–3915, 2017.
- [12] T. Okuyama, T. Sugiyama, M. Tahashi, H. Goto, T. Natsume, and M. Takahashi, “Synthesis and Characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thermoelectric Ceramics Using the Slurry Sintering Method,” *Electronics and Communications in Japan*, vol. 102, pp. 3–9, 2019.
- [13] S. Saini, H. S. Yaddanapudi, K. Tian, Y. Yin, D. Maggini, and A. Tiwari, “Terbium Ion Doping in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: A Step towards High-Performance Thermoelectric Materials,” *Scientific Reports*, vol. 7, pp. 1–9, 2017.